# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-45236

(43)公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
H01J	9/02			H01J	9/02	В	
G09F	9/313		7426-5H	G09F	9/313	E	
H01J	1/30			H01J	1/30	В	
	31/12				31/12	С	

		審査請求	未請求 請求項の数5 FD (全 13 頁)			
(21)出願番号	特顯平7-214021	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社			
(22)出顧日	平成7年(1995)7月31日		東京都大田区下丸子3丁目30番2号			
		(72)発明者	神代 和浩 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内			
		(74)代理人	弁理士 渡辺 徳廣			

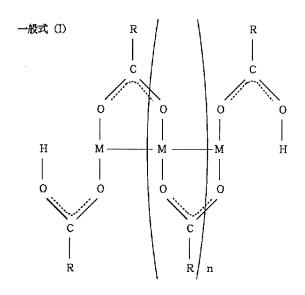
# (54) 【発明の名称】 電子放出素子および画像形成装置の製造方法

# (57)【要約】

【目的】 電子放出材料の昇華蒸発および有機金属の結晶化を防いで1回のフォーミング処理で電子放出部を形成できる電子放出素子の製造方法を提供する。

【構成】 対向する電極間に電子放出部を有する表面伝導型電子放出素子の製造方法において、前記電極間に電子放出材料を含む有機金属化合物高分子を成膜した後、加熱焼成して電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法。有機金属化合物高分子が、一般式(I)で示される酢酸金属塩の高分子量体である。

### 【化1】



(Mは白金族元素の金属、Rはアルキル基またはアリール基、nは整数)

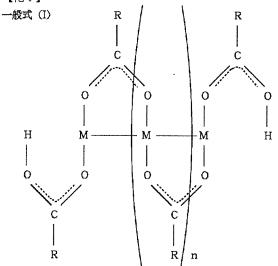
1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する電極間に電子放出部を有する表 面伝導型電子放出素子の製造方法において、前記電極間 に電子放出材料を含む有機金属化合物高分子を成膜した 後、加熱焼成して電子放出部を形成することを特徴とす る電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記有機金属化合物高分子が、下記の一 般式(1)で示される酢酸金属塩の高分子量体である請 求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【化1】



(式中、Mは白金族元素の金属、Rはアルキル基または アリール基、、nは整数を示す。)

【請求項3】 前記有機金属化合物高分子が、不飽和結 合を有する有機金属化合物を重合反応させて得られる高 分子である請求項1または2記載の電子放出素子の製造 方法。

【請求項4】 前記一般式(I)で示される酢酸金属塩 の高分子量体において、MがPdである請求項2記載の 電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 電子放出素子と画像形成部材とを内部に 有する外囲器と、前記電子放出素子から放出される電子 線の前記画像形成部材への照射を情報信号に応じて制御 する駆動手段とを有する画像形成装置の製造方法におい て、前記電子放出素子が請求項1乃至4のいずれかの項 40 に記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成 装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子およ びその応用である表示装置、記録装置等にかかわり、特 に、表面伝導型電子放出素子の製造方法およびその電子 放出素子を用いた画像形成装置の製造方法に関する。

#### [0002]

陰極電子源の2種類が知られている。冷陰極電子源には 電界放出型(以下FEと略す)、金属/絶縁層/金属型 (以下MIMと略す)や表面伝導型電子放出素子(以下 SCEと略す場合もある)等がある。

【0003】FE型の例としては、W. P. Dyke& W. W. Dolan, "Fieldemissio n", Advance in Electron Ph ysics、第8巻、第89頁(1956年)やC. A. Spindt, "Physical proper 10 ties of thin-film field e mission cathodes with mol ybdenum cones", J. Appl. Phy s. 、第47巻、第5248頁(1976年)等が知ら れている。

【0004】MIM型の例としては、C. A. Mea d, "The tunnel-emission am plifier"、J. Appl. Phys.、第32 巻、第646頁(1961年)等が知られている。

【0005】SCE型の例としては、M. I. Elin 20 son, "Radio Eng. Electron P ys."、10、(1965) 等がある。

【0006】SCEは基板上に形成された小面積の薄膜 に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生 ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放 出素子としては、前記M. I. Elinson等による SnOz 薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの[G. Dittmer: Thin Solid Film s"、第9巻、第317頁(1972年)]、In2 O 3 /SnO₂ 薄膜によるもの [M. Hartwell and C.G. Fonstad: "IEEE Tra ns. ED Conf.", 519 (1975 年)]、カーボン薄膜によるもの[荒木久 他:真空、 第26巻、第1号、22頁(1983年)]等が報告さ れている。

【0007】これら表面伝導型電子放出素子の典型的な 素子構成を図14に示す。同図において、1は絶縁性基 板、5と6は素子電極、4は電子放出部を含む薄膜、3 は電子放出部である。

【0008】本発明における電子放出部を含む薄膜4の うち電子放出部3としては粒径が数十Åの導電性粒子か らなり、3以外の電子放出部を含む薄膜4は微粒子膜か らなる。なお、ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒 子が集合した膜であり、その微細構造として、微粒子が 個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに隣 接、あるいは重なり合った状態(島状も含む)の膜をさ す、

【0009】なお、これとは別に電子放出部を含む薄膜 4は、導電性微粒子が分散されたカーボン薄膜等の場合 がある。前記フォーミング処理を施した表面伝導型電子 【従来の技術】従来、電子放出素子として熱電子源と冷 50 放出素子は、上述電子放出部を含む薄膜4に電圧を印加 3

し、素子表面に電流を流すことにより、上述電子放出部 3より電子を放出せしめるものである。

【0010】電子放出部を含む薄膜4の具体例を挙げると、Pd、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO2、In2O3、PbO、Sb2O3等の酸化物、HfB2、ZrB2、LaB6、CeB6、YB4、GdB4等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体、カーボン、AgMg、NiCu、Pb、Sn等である。

【0011】そして電子放出部を含む薄膜4は真空蒸着法、スパッタ法、化学的気相堆積法、分散塗布法、ディッピング法、スピナー法等によって形成される。

【0012】電子放出部3を有する電子放出素子の製造方法としては様々な方法が考えられるが、その一例を図15に示す。同図において、2は電子放出部形成用薄膜で、例えば微粒子膜が挙げられる。

【0013】以下、順をおって製造方法の説明を図14 および図15に基づいて説明する。

1) 絶縁性基板 1 を洗剤、純水および有機溶剤により十分に洗浄後、真空蒸着技術、フォトリソグラフィー技術により該絶縁性基板 1 の面上に素子電極 5、6 を形成する(図 1 5 (a))。素子電極の材料としては導電性を有するものであればどのようなものであっても構わないが、例えばニッケル金属が挙げられ、素子電極間隔 L 1 は 2  $\mu$  m、素子電極長さW 1 は 3 0 0  $\mu$  m、素子電極5、6 の膜厚 d は 1 0 0 0 Å である。

【0014】2)絶縁性基板1上に設けられた素子電極5と素子電極6との間に、素子電極5と6を形成した絶30縁性基板上に有機金属溶液を塗布して放置することにより、有機金属薄膜を形成する。なお、有機金属溶液とは、前記Pd、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属を主元素とする有機金属化合物の溶液である。

【0015】この後、有機金属薄膜を加熱焼成処理し、 リフトオフ、エッチング等によりパターニングし、電子 放出部形成用薄膜2を形成する(図15(b))。

【0016】3)続いて、フォーミングと呼ばれる通電 処理を素子電極5、6間に電圧を不図示の電源により印 40 加すると、電子放出部形成用薄膜2の部位に構造の変化 した電子放出部3が形成される(図15(c))。

【0017】この通電処理により電子放出部形成用薄膜2を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、構造の変化した部位を電子放出部3と呼ぶ。先に説明したように、電子放出部3は金属微粒子で構成されていることを本出願人らは観察している。

#### [0018]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 様な従来の表面伝導型電子放出素子の製造方法では、電 50

子放出材料の原料に使用している有機金属化合物には、 次のような問題点があった。

(1) 有機金属化合物が焼成時に一部蒸発、昇華してしまうため、焼成後に得られる金属酸化物薄膜の膜厚が、フォーミング処理を行なうために必要な電気伝導度を有する程厚くならない。そこで従来法では、有機金属化合物の塗布→焼成の工程を多数回(2~3回)行って膜厚を厚くしていた。

【0019】(2)有機金属化合物の成膜(有機金属化合物の塗布→放置)の際、結晶化(凝集)してしまうため、焼成後に得られる金属酸化物薄膜の膜厚が不均一になる。その影響で、一定の電子放出特性を有する素子が安定して得られたなかった。

【0020】本発明は、上記問題点を鑑みて検討した結果、電子放出素子の製造方法において、電子放出材料の原料である従来の有機金属化合物の代わりに、有機金属化合物を高分子量化した有機金属化合物高分子を用いることによって上記の問題点を解決するものであり、有機金属化合物高分子からなる電子放出材料の昇華蒸発を防ぎ、また有機金属の結晶化(凝集)を防いで、錯体溶液の塗布→焼成の行程を1回にしてもフォーミング処理を行うために必要な電気伝導度を有する膜厚が得られ、さらに一定の電子放出特性を有する素子を安定して得ることができる電子放出素子の製造方法およびその電子放出素子を用いた画像形成装置の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### [0021]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、対向する電極間に電子放出部を有する表面伝導型電子放出素子の製造方法において、前記電極間に電子放出材料を含む有機金属化合物高分子を成膜した後、加熱焼成して電子放出部を形成することを特徴とする電子放出素子の製造方法である。

【0022】また、本発明は、電子放出素子と画像形成部材とを内部に有する外囲器と、前記電子放出素子から放出される電子線の前記画像形成部材への照射を情報信号に応じて制御する駆動手段とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が上記の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法である。

#### [0023]

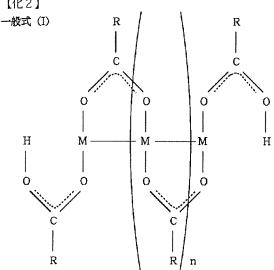
【発明の実施の形態】本発明の電子放出素子の製造方法においては、電子放出材料の原料である従来の有機金属化合物の代わりに、有機金属化合物を高分子量化した有機金属化合物高分子を用いることに特徴を有する。該有機金属化合物高分子を用いることにより、(1)電子放出材料の高分子量化による分子間力の増大によって、有機金属化合物高分子の昇華蒸発を防ぎ、(2)電子放出材料の高分子量化による非晶質化によって、有機金属の結晶化(凝集)を防ぐ作用がある。

【0024】そのために、本発明の電子放出素子の製造 方法では、電極間に塗布する電子放出材料溶液の塗布→ 焼成の行程を1回にしてもフォーミング処理を行うため に必要な電気伝導度を有する膜厚が得られ、さらに一定 の電子放出特性を有する素子を安定して得ることができ

【0025】本発明において用いられる有機金属化合物 高分子は、下記の一般式(I)で示される酢酸金属塩の 高分子量体が好ましい。

[0026]

【化2】



【0027】(式中、Mは白金族元素の金属、Rはアル キル基またはアリール基、、nは整数で、好ましくは0 ~ 5 を示す。)

【0028】上記一般式(I)で示される酢酸金属塩の 高分子量体において、Mは白金族元素の金属が用いられ るが、それ等の中でPt、Pdが好ましい。また、上記 有機金属化合物高分子は、不飽和結合を有する有機金属 化合物を重合反応させて製造することができる。

【0029】次に、有機金属化合物高分子の製造方法の 一実施態様を示す。白金族元素の金属黒と酢酸と硝酸の 混合物を硝酸のすべてが消費されるまで還流する(約1 7時間)。未反応パラジウムを濾過で除き、減圧下で酢 酸を留去して残渣をジクロロメタンーへキサンより再結 晶すれば酢酸金属化合物が得られる。

【0030】得られた酢酸金属化合物をエステル、ケト ン系等の有機溶媒に分散させ、この分散溶液中に酢酸金 属化合物の2倍のモル当量のアルキルアミンまたはジア ルキルアミンを加えることによって、酢酸金属ービス (アルキルアミン) または酢酸金属-ビス(ジアルキル アミン) の溶液を得ることができる。この溶液を乾固す る (溶媒を蒸発させる) ことによって、金属化合物を単 離することができる。

【0031】単離した金属化合物を120~180℃で 50 NMRスペクトル測定)

加熱し、溶融状態になってから5分間程度加熱保持する ことによって、一般式(I)に示すような構造の新規な 金属化合物が得られる。

【0032】本発明における一般式(I)に示す構造の 新規な金属化合物は、構造的には主鎖に金属を有する一 次元の金属化合物高分子と言うことができ、興味深い電 子物性や電気特性を有している可能性が高い。この新規 金属化合物を原料とする電子材料は、実施例では新規な 一般式(I)に示す金属化合物高分子を更に溶かし大気 10 中で塗布して焼成後、電子放出素子として応用した例を 示したが、これらの使用例のみならず、従来の材料には なかったような電気特性を有する可能性がある。

[0033]

【実施例】以下に参考例および実施例を挙げて本発明を 具体的に説明する。

#### 【0034】参考例1

酢酸、硝酸、パラジウム黒の混合物を硝酸のすべてが消 費されるまで還流する(約17時間)。未反応パラジウ ムを濾過で除き、減圧下で酢酸を留去し残渣をジクロロ 20 メタンーヘキサンより再結晶すれば赤色微結晶 (Р d (OAc) 2) 6・H2O(酢酸パラジウム) が得られ

【0035】得られた酢酸パラジウムを酢酸ブチル中に 分散させ、この分散溶液中に酢酸パラジウムの2倍のモ ル当量のジプロピルアミンを加えることによって、酢酸 パラジウムービス(ジプロピルアミン)の酢酸ブチル溶 液を得ることができる。この溶液を乾固する(酢酸ブチ ルを蒸発させる) することによって、酢酸パラジウムー ビス(ジプロピルアミン)を単離することができる。

【0036】単離した酢酸パラジウムービス(ジプロピ ルアミン)を150℃で加熱する(溶融状態になってか ら5分間加熱保持する)ことによって、一般式(1)に 示すような構造のパラジウム化合物を得ることができ る。

【0037】得られたパラジウム化合物の構造解析は以 下の分析によって行った。

#### (1) 赤外吸収スペクトル測定

図3に得られたパラジウム化合物の赤外吸収スペクトル と、図4に参照試料とした酢酸パラジウムの赤外吸収ス ペクトルを示した。図3により、得られたパラジウム化 合物は酢酸パラジウムと類似した構造を有してることが わかる。また、得られたパラジウム化合物のカルボニル 基(C=O)と帰属できる付近の吸収ピークは1558 cm'と、酢酸パラジウムの1604cm'よりも50 cm<sup>-1</sup> 低波数シフトしている。これは、カルボニル基の C=O結合に関与している電子の密度が低くなっている ことを示し、カルボニル基の酸素原子にパラジウムが結 合している可能性を示唆するものである。

【0038】(2)核磁気共鳴スペクトル測定( 'H-

図5に得られたパラジウム化合物の「H-NMRスペク トルと、図6に参照試料とした酢酸パラジウムの「H-NMRスペクトルを示した。得られたスペクトルは、い ずれも基準物質のTMS、溶媒のCHC1。を除くと検 出されているピークは1本しかないものとなっている。

【0039】図5より、得られたパラジウム化合物は酢 酸パラジウムと類似した構造を有していることがわか る。また、得られたパラジウム化合物のメチル基(CH 3 ) に帰属できるピークが1.55ppmと、酢酸パラ ジウムの1.95ppmと比較すると、0.4ppm高 10 子放出素子の作成方法を述べる。 磁場シフトしている。これは、メチル基と結合している 炭素の電子密度が高くなっていることを示し、酢酸パラ ジウム中の有機分子にさらにパラジウムが結合している ような構造を有している可能性を示唆するものである。

【0040】(3)可視-近赤外吸収スペクトル測定 図7に、得られたパラジウム化合物の可視-近赤外吸収 スペクトルと、図8に150℃で加熱する前の酢酸パラ ジウムービス (ジプロビルアミン) の可視一近赤外吸収 スペクトルを示した。

【0041】図7より、得られたパラジウム化合物は、 測定波長領域に吸収帯を有しており分子中の電荷が非極 在化していることがわかる。このことは、有機分子中の パラジウムと結合している〇一〇一〇部の平面性が高 く、パラジウムの電荷がO-C-Oの結合を介して非極 在化している可能性が高いことを示唆するものである。 また、その骨格構造からパラジウムーパラジウム間に結 合が存在している可能性が高い。

# 【0042】(4) X線回折パターン測定

図9に、得られたパラジウム化合物のX線回折パターン と、図10に150℃で加熱する前の酢酸パラジウムー 30 ビス(ジプロピルアミン)のX線回折パターン、それに 図11に参照試料とした酢酸パラジウムのX線回折パタ ーンを示した。

【0043】図9より、回折ピークの強度比は異なるも のの回折ピークの位置は記載した3種類の化合物間にほ とんど差が見られないことから、得られたパラジウム化 合物の構造は酢酸パラジウムービス(ジプロピルアミ ン)、酢酸パラジウムと同様の構造を有していると推定 される。

【0044】以上の分析結果から、結論として一般式 (I)に示すような構造を有するパラジウム化合物が得 られていると考えられる。

### 【0045】参考例2

参考例1における原料のパラジウム黒を白金黒に換える ことによって、一般式(I)に示すような構造の白金化 合物を得ることができる。得られた白金化合物の構造解 析は、参考例1と同様の分析によって行った。

# 【0046】実施例1

図1は本発明の方法により製造された基本的な電子放出 素子の構成を示す説明図である。

【0047】本実施例の電子放出素子として図1に示す タイプの電子放出素子を作成した。図1(a)は本素子 の平面図を、図1(b)はAA線断面図を示す。また、 図1中、1は絶縁性基板、3は電子放出部を示す。な お、図中のL1は素子電極5と素子電極6の素子電極間 隔、W1は素子電極の幅、dは素子電極の厚さ、W2は 素子の幅を表している。

【0048】図2は本発明の電子放出素子の製造方法の 一例を示す工程図である。図2を用いて、本実施例の電

【0049】 ①絶縁性基板1として石英基板を用い、こ れを有機溶剤により充分に洗浄後、該絶縁性基板1面上 に、Niからなる素子電極5,6を形成した(図2

(a))。この時、素子電極間隔L1は3μmとし、素 子電極の幅W1を500μm、その厚さを1000Åと

【0050】②参考例1で得られた、一般式(I)に示 すような構造を有する酢酸パラジウム高分子(式中、R = C H<sub>3</sub> 、 M = P d ) 含有溶液 (クロロホルム溶液) を 塗布した後、300℃で10分間の加熱処理をして、酸 化パラジウム (PdO) 微粒子 (平均粒径:70Å) か らなる微粒子膜を形成し、電子放出部形成用薄膜2とし た(図2(b))。

【0051】ここで電子放出部形成用薄膜2は、その幅 (素子の幅) Wを300μmとし、素子電極5と6のほ ぼ中央部に配置した。また、この電子放出部形成用薄膜 2の膜厚は100Å、シート抵抗値は5×10 Ω/□ であった。なお、ここで述べる微粒子膜とは、複数の微 粒子が集合した膜であり、その微細構造として、微粒子 が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに 隣接、あるいは、重なり会った状態(島状も含む)の膜 をさし、その粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能 な微粒子についての径をいう。

【0052】 3次に、図2(c)に示すように、素子電 極5及び6の間に電圧を印加し、電子放出部形成用薄膜 2を通電処理(フォーミング処理)することに電子放出 部3を形成した。この方法により得られた電子放出部形 成用薄膜2 (フォーミング処理前)のシート抵抗値は5 %のバラツキがあった。

#### 【0053】実施例2

上記の実施例1の電子放出素子の作成方法において、② 項の酢酸パラジウム高分子の代わりに、アクリル酸パラ ジウムを重合させて得られるポリアクリル酸パラジウム (重合度は2~数十)を用いた(溶媒はアルコール)。 この方法により得られた電子放出部形成用薄膜2(フォ ーミング処理前)のシート抵抗値は5%のバラツキがあ った。

#### 【0054】比較例1

上記の実施例1の電子放出素子の作成方法において、2 50 項の酢酸パラジウム高分子の代わりに、有機パラジウム 9

(奥野製薬(株)製、ccp-4230)を用いた(溶媒は酢酸ブチル)。この方法により得られた(錯体溶液の塗布→焼成の工程を2回繰り返した)電子放出部形成用薄膜2(フォーミング処理前)のシート抵抗値は10%のバラツキがあった。

#### 【0055】実施例3

画像形成装置を作製する実施例を図12,図13を用いて以下に説明する。実施例1と同様の製造方法で、土手が平坦化された電子放出素子を絶縁性基板41上にライン状に多数作製した。次に、この絶縁性基板41をリア 10プレート42上に固定した後、絶縁性基板41の上方に、電子通過孔45を有する変調電極46を電子放出素子の素子電極43と直交する方向に配置した。

【0056】更に、絶縁性基板 41の5mm上方に、フェースプレート50(ガラス基板 47の内面に蛍光膜 48とメタルバック 49が形成されて構成される)を支持枠51を介して配置し、フェースプレート50、支持枠51、リアプレート42の接合部にフリットガラスを塗布し、大気中あるいは窒素雰囲気中で400℃ないし500℃で10分以上焼成することで封着した(図12参20 照)。

【0057】また、リアプレート42への絶縁性基板41の固定もフリットガラスで行った。図12において、44は電子放出部である。

【0058】本実施例では上述のごとく、フェースプレート50、支持枠51、リアプレート42で外囲器52を構成したが、リアプレート42は主に絶縁性基板41の強度を補強する目的で設けられるため、絶縁性基板41自体で充分な強度をもつ場合は、別体のリアプレート42は不要であり、絶縁性基板41に直接、支持枠51を封着し、フェースプレート50、支持枠51、絶縁性基板41にて外囲器52を構成してもよい。

【0059】 蛍光膜48は、モノクロームの場合は、蛍光体のみからなるが、カラーの蛍光膜の場合は蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリックスなどと呼ばれる黒色導伝材53と蛍光体54とで構成される(図13参照)。

【0060】ブラックストライプ、ブラックマトリックスが設けられる目的は、カラー表示の場合必要となる三原色蛍光体の、各蛍光体54間の塗りわけ部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜48における外光反射によるコントラストの低下を抑制することである。本実施例では、蛍光体はストライプ形状を採用し、先にブラックストライプを形成し、その間隙部に各色蛍光体を塗布し蛍光膜48を作製した。ブラックストライプの材料として通常よく用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いるが、導伝性があり、光の透過および反射が少ない材料であればこれに限るものではない。

【0061】ガラス基板47に蛍光体を塗布する方法は、モノクロームの場合は沈殿法や印刷法が用いられる。

が、カラーである本実施例では、スラリー法を用いた。 カラーの場合にも印刷法を用いても同等の塗布膜が得られる。

【0062】また、蛍光膜48の内面側には通常メタルバック49が設けられる。メタルバックの目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート50側へ鏡面反射することにより、輝度を向上すること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用すること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージからの蛍光体の保護等である。

【0063】メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理(通常フィルミングと呼ばれる)を行い、その後、Alを真空蒸着することで作製した。

【0064】フェースプレート50には、さらに蛍光膜48の導伝性を高めるために、蛍光膜48の外面側に透明電極(不図示)が設けられる場合もあるが、本実施例ではメタルバックのみでも充分な導伝性が得られたので省略した。

【0065】前述の封着を行う際、カラーの場合は、各 色蛍光体と電子放出素子とを対応させなくてはいけない ため、充分な位置合わせを行った。

【0066】以上のようにして完成したガラス容器内の雰囲気を排気管(不図示)を通じ、真空ポンプにて排気し、充分な真空度に達した後、容器外端子Dx1ないしDxmとDy1ないしDynを通じ、素子電極43間に電圧を印加し、前述のフォーミングを行い、電子放出部44を形成し電子放出素子を作製した。

【 0 0 6 7 】 最後に約 1 × 1 0 <sup>™</sup> torr程度の真空度 で、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着 し、外囲器の封止を行った。

【0068】最後に封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行う。これは、封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱などの加熱法により、画像表示装置内の所定の位置(不図示)に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ba等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、真空度を維持するものである。

【0069】以上のように完成した本発明に係る画像形成装置において、各電子放出素子には、容器外端子Dx1ないしDxmをDy1ないしDynを通じ、電圧を印加することにより、電子放出させ、放出された電子は変調電極46の電子通過孔45を通過した後、高圧端子Hvを通じ、メタルバック49あるいは透明電極(不図示)に印加された数kV以上の高圧により加速され、蛍光膜48に衝突し、励起・発光させる。その際、変調電極46に情報信号に応じた電圧を容器外端子G1ないしGnを通じ印加することにより、電子通過孔45を通過する電子ビームを制御し画像表示するものである。

は、モノクロームの場合は沈殿法や印刷法が用いられる 50 【0070】本実施例では、絶縁層であるSiOュ (不

図示)を介し、絶縁性基板41の10μm上方に50μ m径の電子通過孔45を有する変調電極46を配置する ことで、加速電圧として6kV印加したとき、電子ビー ムのオンとオフは50V以内の変調電圧で制御できた。

【0071】以上述べた構成は、画像表示装置を作製す る上で必要な概略構成であり、例えば、各部材の材料な ど、詳細な部分は上述内容に限られるものではなく、画 像表示装置の用途に適するよう適宜選択する。

【0072】また、本実施例では、本発明の電子放出素 表示装置を示したが、本発明の電子放出素子からの電子 を蛍光体に衝突させる構成であれば、どのような装置で もよい。また、本発明の電子放出素子は、この他に、電 子線(EB)描画装置、記録装置に適用することが可能 である。

#### [0073]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 電子放出素子の製造方法において、電子放出材料の原料 として有機金属化合物高分子を用いることにより、錯体 溶液の塗布→焼成の工程を1回にしてもフォーミング処 20 理を行うために必要な電気伝導度を有する膜厚が得ら れ、さらに一定の電子放出特性を有する素子を安定して 得ることができる効果がある。

【0074】以上のことにより、製造工程が簡素化され 不良率も低減するため、電子放出素子の製造コストを下 げることができる。また、本発明の画像形成装置の製造 方法によれば、一定の電子放出特性を有する均一性の高 い電子放出素子を電子源として用いることにより、良好 な画像が得られる画像形成装置を提供することができ

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法により製造された基本的な電子放 出素子の構成を示す説明図である。

【図2】本発明の電子放出素子の製造方法の一例を示す 工程図である。

【図3】参考例1で得られたパラジウム化合物の赤外吸 収スペクトルである。

【図4】図3の参照試料とした酢酸パラジウムの赤外吸 収スペクトルである。

【図5】参考例1で得られたパラジウム化合物の H- 40 53 黒色導伝材 NMRスペクトルである。

【図6】図5の参照試料とした酢酸パラジウムの「Hー

NMRスペクトルである。

【図7】参考例1で得られたパラジウム化合物の可視-近赤外吸収スペクトルである。

12

【図8】150℃で加熱する前の酢酸パラジウムービス (ジプロビルアミン) の可視-近赤外吸収スペクトルで ある。

【図9】参考例1で得られたパラジウム化合物のX線回 折パターンを示す図である。

【図10】150℃で加熱する前の酢酸パラジウムービ 子を画像表示装置に適用するのに変調電極を用いた画像 10 ス (ジプロピルアミン) の X 線回折パターンを示す図で ある。

> 【図11】図9の参照試料とした酢酸パラジウムのX線 回折パターンを示す図である。

> 【図12】本発明の画像表示装置の一例を示す構成図で

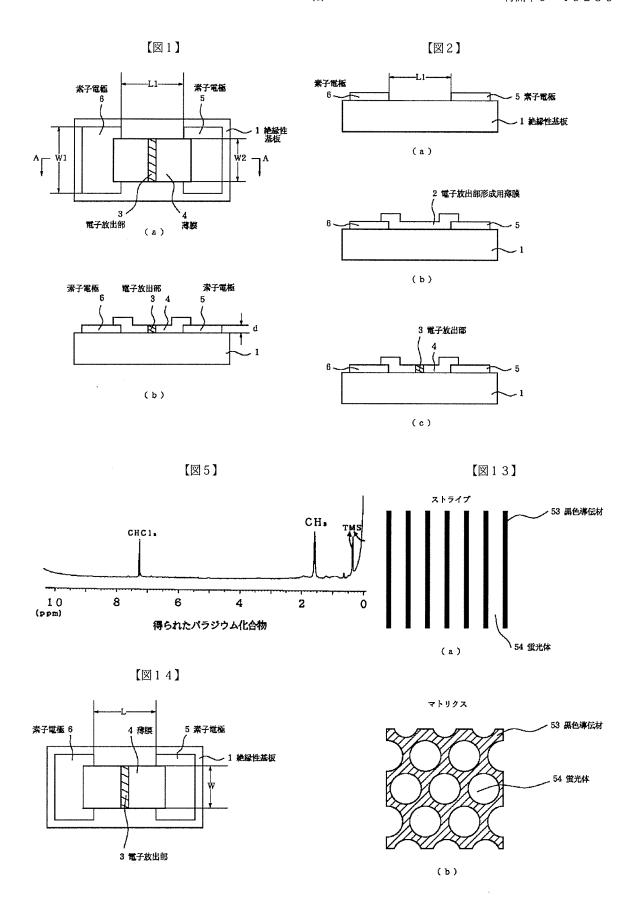
【図13】蛍光膜の黒色導伝材のパターンを示す説明図

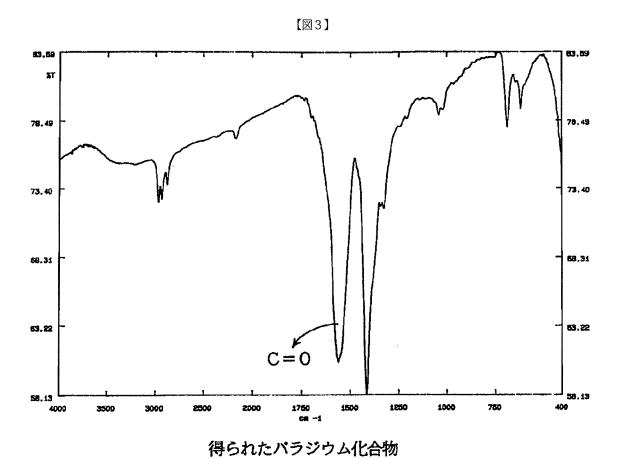
【図14】従来の電子放出素子の素子構成を示す説明図

【図15】従来の電子放出素子の製造方法を示す工程図 である。

### 【符号の説明】

- 1 絶縁性基板
- 2 電子放出部形成用薄膜
- 3 電子放出部
- 4 薄膜
- 5,6 素子電極
- 4 1 絶縁性基板
- 42 リアプレート
- 30 43 素子電極
  - 4 4 電子放出部
  - 45 電子通過孔
  - 46 変調電極
  - 47 ガラス基板
  - 48 蛍光膜
  - 49 メタルバック
  - 50 フェースプレート
  - 5 1 支持枠
  - 52 外囲器
  - - 5 4 蛍光体





CHC1.

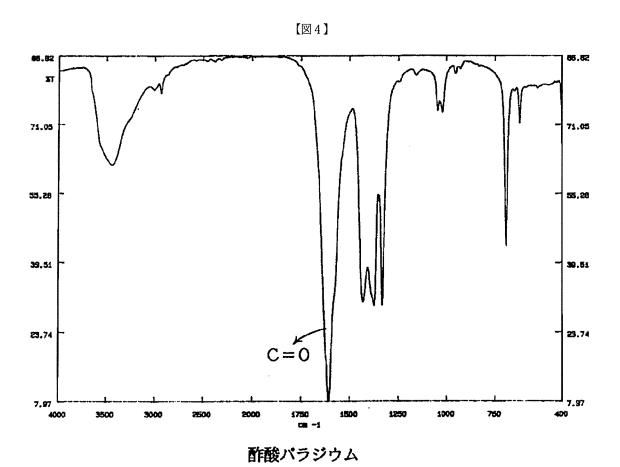
CHC1.

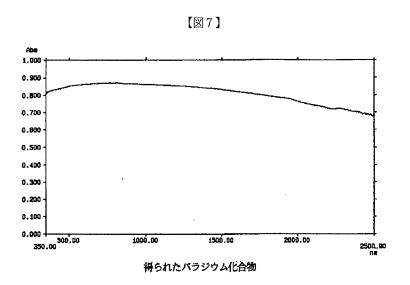
TMS

10 8 6 4 2 0

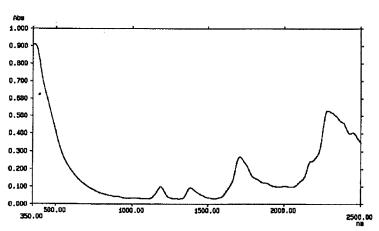
(ppm)

酢酸パラジウム



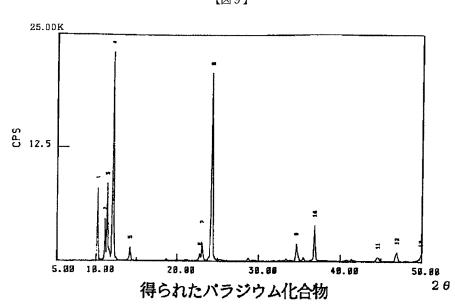


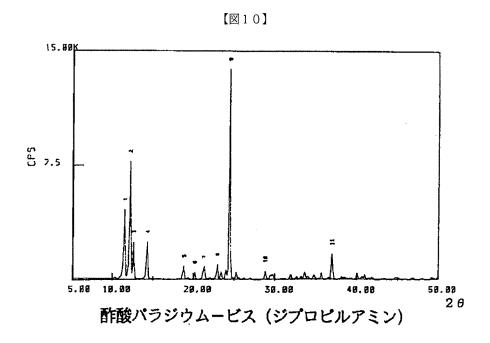


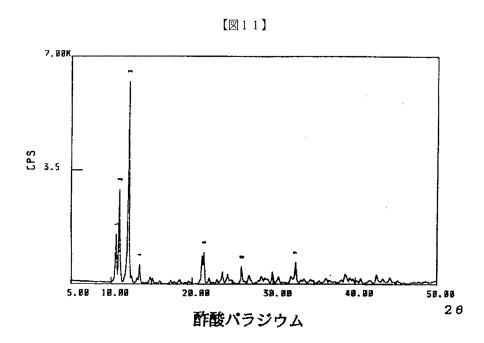


酢酸パラジウム-ビス (ジブロビルアミン)

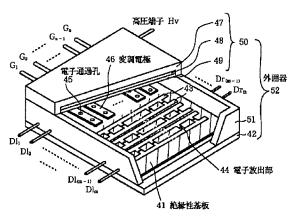
# [図9]







【図12】



- 42 リアプレート
- 43 菜子電極
- 47 ガラス基板
- 48 蛍光膜
- 49 メタルバック
- 50 フェースプレート
- 51 支持枠

# 【図15】

